

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-196169
 (43)Date of publication of application : 15.07.1994

(51)Int.CI.	H01M 4/80 H01M 4/02 H01M 10/40
(21)Application number : 04-197677	(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD
(22)Date of filing : 30.06.1992	(72)Inventor : TERASAKI MASANAO FUKUNAGA TAKAO KOMATSU SHIGEO

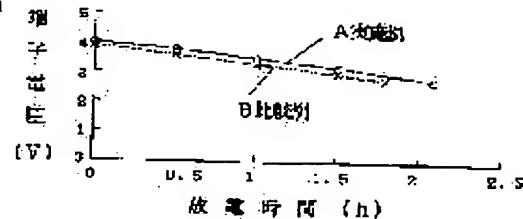
(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable highly efficient discharge, increase discharge capacity per unit area, and lengthen charge and discharge cycle service life by using foamed aluminium as a positive electrode core material.

CONSTITUTION: Since foamed aluminium is used as a positive electrode core material, positive electrode mix is held in a three-dimensional cubic network, and even if a volume change is caused in an active material by charge and discharge, falling or separation from a current collecting body surface is prevented, and the charge and discharge cycle service life can be lengthened. Contact between active material particles becomes excellent because of the three-dimensional network of the core material, and a quantity of binder being used is reduced, and utilization efficiency of an electrode is heightened, and constitution of a large capacity electrode or charge and discharge in a large electric current

becomes possible. The drawing shows a discharge characteristic of a battery, and A is an embodiment battery in the present invention, and B is a proportional battery formed by using a positive electrode based on a conventional manufacturing method, and both show that electricity is discharged to 2.8V in the same electric current after electricity is charged to terminal voltage 4.1V in an electric current 125mA at 25° C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.03.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-196169

(43)公開日 平成6年(1994)7月15日

(51)Int.Cl.⁵

H 01 M 4/80
4/02
10/40

識別記号

府内整理番号

C
C
Z

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

(21)出願番号

特願平4-197677

(22)出願日

平成4年(1992)6月30日

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72)発明者 寺崎 正直

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(72)発明者 福永 孝夫

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(72)発明者 小松 茂生

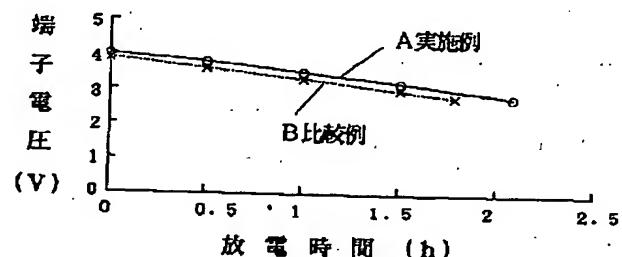
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【目的】高率放電が可能で、単位面積当たりの放電容量が大きく、充放電サイクル寿命の長い非水電解液二次電池を提供する。

【構成】充電可能な負極と、アルカリ金属イオンを含む非水電解液と、充電可能な正極とを具備する非水電解液二次電池において、発泡アルミニウムを正極の芯材に使用した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】充電可能な負極と、アルカリ金属イオンを含む非水電解液と、充電可能な正極とを具備する非水電解液二次電池において、発泡アルミニウムを正極の芯材に使用することを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は非水電解液二次電池の改良に関するもので、正極の芯材として発泡アルミニウムを使用することにより、高容量で、充放電サイクル寿命の長い、高電圧タイプの非水電解液二次電池を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ラップトップコンピュータ、ワープロ等の携帯情報機器、カメラ一体型VTR、液晶テレビ等のAV機器や、携帯電話等の移動体通信機器等のように、電源としての電池に対し、大電流、高出力を要求する機器が多種多様に発達し、より高エネルギー密度の二次電池が要望されている。機器が薄形化、小型化するにつれ電池も薄形化、小型化が要求され、それらの要求に応えるべく、種々の新しい二次電池が提案されている。

【0003】非水電解液を使用した二次電池は、従来の水溶液電解液を使用した電池の数倍のエネルギー密度を有することから、その実用化が待たれている。非水電解液は、非プロトン性の有機溶媒に電解質となる金属塩を溶解させたものである。例えば、リチウム塩に関しては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 等をプロピレンカーポネート、エチレンカーポネート、1,2-ジメトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、ジオキサン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルカーポネート、ジメチルカーポネート、スルホラン等の単独溶媒、あるいはこれらの混合溶媒に溶解させたものが使用されている。これらの非水電解液は、電池容器に注入されて使用されるが、多孔質のセパレータに含浸したり、高分子量の樹脂を添加して高粘性にしたり、ゲル化させて流動性をなくした状態で使用されることもある。

【0004】非水電解液電池の負極活物質として、従来より様々な物質が検討されてきたが、高エネルギー密度が期待されるものとして、リチウム系の負極が注目を浴びている。特に非水電解液二次電池の負極として、リチウム金属、リチウム合金、リチウムイオンを保持させた炭素等が検討されている。

【0005】リチウム金属は高い起電力を有し、高エネルギー密度が期待できるが、その高い反応性のために電池の安全性に問題があり、充電反応において微粒子状の金属リチウムが発生しやすく、内部短絡や充放電効率の低下等が起こるという大きな問題を抱えている。

【0006】リチウム合金は、このような放電反応に関与しない金属リチウムの発生を防止することができるが、特性上合金の電位がリチウム電位に対して貴方向に

シフトし、放電電圧が低下するという欠点があった。また成分に金属リチウムを含有しているために、安全性には問題を残していた。

【0007】安全性の問題を改善するために、リチウムイオンを保持するホスト物質として、炭素負極が検討されている。充電された炭素負極は、結晶格子の層間にリチウムイオンを保持しており、放電反応により容易にリチウムイオンを放出する。炭素負極は、金属リチウムを使用しないので安全性に優れ、充放電による劣化も少なく、長寿命の有機電解液二次電池が可能となった。

【0008】ホスト物質として炭素を使用することにより、リチウム以外のアルカリ金属のイオンも使用することが可能である。カリウムやナトリウムはリチウムより安価であり、イオン状態で使用するかぎり安定であり、危険性はない。

【0009】非水電解液二次電池の正極活物質として、リチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) やリチウムニッケル複合酸化物 (LiNiO_2)、リチウムマンガン複合酸化物 (LiMn_2O_4) 等の単独、あるいはこれらの混合物やその成分の一部を他の金属で置換したものが、最適なものと考えられている。これらの活物質を用いた電池は平均作動電圧が3.6V程度と、ニッケルーカドミウム電池の1.2Vと比較して約3倍の高い電圧を持つことから、電池のより一層の高エネルギー密度化及び小型化が可能である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 LiCoO_2 や LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 のような正極活物質を用いた場合、充電末期に端子電圧が4Vを越ることがあり、その高い電圧の為、電極芯材も制限を受け、鉄やニッケル、ステンレス等を用いることはできず、高い電圧でも安定なアルミニウムを用いる必要があった。アルミニウムはその表面が薄い酸化物の皮膜で覆われており、リチウム電位に対して4.5V以上の電位においても耐食性がある。

【0011】従来、アルミニウムをシート状のまま、あるいはパンチング加工を施したものを正極の芯材として用い、接着用のバインダを含んだペースト状の正極合剤をその両面に塗布した電極が用いられている。

【0012】しかしながら、正極合剤とアルミニウム芯材との接触は充分ではなく、放電容量や充放電サイクル寿命に問題を残していた。電池の充電、放電を繰り返すと、正極へのリチウムの挿入、脱離にともない正極活物質の膨張、収縮がおこり、塗布した正極合剤が電極芯材から剥離するために長寿命の二次電池を得ることができなかった。バインダの添加量を増加すれば、電極芯材への接着性は向上するが電極自体の電導性が悪くなり、電極の厚さが増すにつれて、活物質の利用率が低下した。

【0013】また、アルミニウム表面の酸化皮膜は、優れた耐食性を示す理由であるが、正極活物質からの集電効果を妨げる原因にもなっている。アルミニウム芯材と

正極活物質との界面における抵抗は大きく、本質的に高率放電は不可能であった。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、充電可能な負極と、アルカリ金属イオンを含む非水電解液と、充電可能な正極とを具備する非水電解液二次電池において、発泡アルミニウムを正極の芯材に使用することを特徴とするものである。

【0015】正極芯材として、単位体積当たりの表面積の大きな発泡アルミニウムを用いることにより、高率放電が可能で、単位面積当たりの放電容量が大きく、充放電サイクル寿命の長い非水電解液二次電池が可能となつた。

【0016】

【作用】正極芯材として発泡アルミニウムを用いることにより、正極合剤は芯材の立体ネットワーク内に保持されることになり、充電、放電によって活物質の体積変化が起こっても、集電体表面からの脱落や剥離が防止されるようになった。従来の集電金属と活物質との接着に用いられていたバインダーは必ずしも必要でなく、その量を減らしたり、なくすことが可能であり、電極の電導性が増加し、大電流での充放電が可能となった。

【0017】また、正極芯材の表面積の増加により、正極合剤との接触面積が増加し、アルミニウム表面の酸化皮膜の影響を減らすことが可能となった。アルミニウムは発泡体とすることにより、その表面積はシートに対して、4～1000倍以上に増加する。

【0018】発泡アルミニウムは、連続気泡のセル（単位胞）を有する海綿状多孔体のセル構造をアルミニウムで置き換えたものである。発泡ウレタン樹脂のような多孔体の表面にアルミニウムをメッキしたのち、基体の多孔体を燃焼させて取り除いたり、石膏のような無機物質でセル構造を写し取り、溶融アルミニウムを流し込んだのち、無機物質を溶解させて製造することができる。また、塩化ナトリウムのような水溶性の粉末の粒子間に溶融アルミニウムを真空含侵し、冷却後、粉末粒子を溶出して製造することもできる。

【0019】発泡アルミニウムのセルの開孔径は、各種製法により、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下から 10 mm 以上の大きさまで製造可能である。使用する球状炭素の大きさに合わせて、最適な開孔径の発泡金属を使用することができるが、開孔径 $30\text{ }\mu\text{m}$ から 1 mm の間のものが電極として取扱い易い。

【0020】

【実施例】図1は本発明の一実施例である角形電池の要部断面図である。

【0021】1はステンレス鋼製の角形容器であり、その内部に負極2と、セパレータ3、正極4を収納している。負極2は発泡ニッケルに炭素粉末を保持させたものであり、非水電解液を含浸したポリプロピレン製の多孔質セパレータ3を介して、発泡アルミニウムに保持した

LiCoO_2 正極と交互に挿入されている。5は容器蓋であり、容器1の開口部に周縁部で溶接されている。容器蓋5の中央部にはガスケット6を介してはとめ7が固定されており、正極端子9が溶接されている。8は正極端子9の内部に固定された安全弁であり、はとめ7の開口部を封止している。10は、電池の異常時に内部圧力が上昇し、安全弁8が作動したときの排気口である。11は負極2の上部に設けた負極リードであり、電池蓋5の内面に接続されている。12は正極4の上部に設けた正極リードであり、正極接続片13を介してはとめ7と接続している。

【0022】本発明電池の正極4は次のようにして作製した。正極活物質である LiCoO_2 を重量比で85部と、導電剤のアセチレンブラック10部と結着剤のPTFEディスバージョン水溶液（ポリ四フッ化エチレン樹脂15%）20部、ポリエチレングリコール10部、水10部を混練してペースト状にし、厚さ 1.0 mm 、多孔度93%のアルミニウム発泡体に塗布した後、乾燥、圧延を施して、厚さ 0.5 mm の電極基板を作成した。この基板を打ち抜いて、幅 14 mm 、長さ 52 mm の短冊状正極を得た。正極1枚中の活物質の重量は 1.05 g で、 90 mAh の放電が可能である。

【0023】負極2は次のようにして作製した。負極活物質である炭素材料98部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン2部と溶剤のN-メチル-2-ピロリドン30部を混練してペースト状にし、厚さ 1.0 mm 、多孔度98%のニッケル発泡体に塗布した後、乾燥、圧延を施して、厚さ 0.5 mm の電極基板を作成した。この電極基板を打ち抜いて、幅 14 mm 、長さ 52 mm の短冊状の負極板を得た。負極1枚当たりの活物質炭素合剤の重量は 0.40 g であった。ここで用いた炭素材料は、気相成長法により作製した炭素繊維で、X線回折法により求めた物性値は、結晶層間距離（ d_{002} ）が 3.36 オングストローム 、結晶子の長さ（ L_c ）が 39 オングストローム であり、 185 mAh/g の放電容量を有している。負極に使用したニッケル発泡体は、ポリウレタン樹脂よりなる海綿状発泡体の表面に、無電解メッキ法によりニッケルメッキを施し、電気炉中で加熱してポリウレタン樹脂を燃焼させて除去することにより得たものである。

【0024】上記の正極3枚、負極4枚を使用して角形の二次電池を構成した。セパレータとして、厚さ 0.18 mm 、目付け 50 g/m^2 のポリプロピレン不織布を用い、正極板を被覆し、周囲をヒートシールした。非水電解質として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1混合溶媒に LiPF_6 を1モル/リットルの割合で溶解したものを使用した。実施例電池の寸法は、厚さ 6 mm 、幅 16 mm 、高さ 65 mm であり、電池の公称容量は 250 mAh である。

【0025】従来例として、従来の製法による正極板を使用した電池を作製した。正極以外の構成品は本発明実施例と同じものを使用した。従来の正極板の作製法は次

の通りである。

【0026】正極活物質である LiCoO_2 85部と、導電剤のアセチレンブラック10部と結着剤のPTFEディスパージョン水溶液（ポリ四フッ化エチレン樹脂15%）34部を混練してスラリー状とし、厚さ0.10mmのパンチング加工を施したアルミニウム基板の両面に塗布後、乾燥、圧延を施し、厚さ0.5mmの電極基板を作成した。この基板を打ち抜いて、幅14mm、長さ52mmの短冊状の負極板を得た。この正極板の1枚当たりの活物質合剤量は、1.10gである。この正極板3枚と負極板4枚を使用して、比較例電池を製作した。

【0027】図2に電池の放電特性を示した。Aは本発明の実施例電池であり、Bは従来の製法による正極を使用した比較例電池である。何れも温度25°Cにおいて、電流125mAで端子電圧4.1Vまで充電した後、同じ電流で2.8Vまで放電したものである。

【0028】本発明電池Aの正極はバインダの量が少なく、基板の発泡アルミニウムとの接触が良いために、活物質の利用率が高く放電容量が増加した。

【0029】図3は充放電サイクル数と放電容量の関係を示したものである。いずれも常温において、125mAの電流で、2.8V~4.1Vの電圧範囲で充放電を繰り返すことにより、放電容量の変化を調べた。

【0030】実施例電池Aは、使用したバインダの量が少ないとても関わらず、充放電サイクルにおける放電容量の減少が少なかった。300サイクル終了後に電池を解体したところ、比較例電池Bは、正極の一部に活物質合剤が基板から剥離しているのが認められたが、本発明電池にはその様な剥離は観察されなかった。本発明電池における正極活物質は、発泡アルミニウムの内部に保持されているために本質的に脱落が少ないものである。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、非水電解液二次電池において、正極の芯材に発泡アルミニウムを用いることによ

り、充放電による正極合剤の脱落がなく、充放電サイクル寿命の長い電池を提供することが可能となった。

【0032】また、芯材の3次元ネットワークにより、活物質粒子間の接觸が良好となり、バインダーの使用量も減少し、電極の利用効率が上がり、大容量の電極の構成や、大電流での充放電が可能となった。

【0033】尚、実施例では正極活物質として LiCoO_2 を用いたが、 LiMn_2O_4 やその他の起電力が3.6Vを越えるような高電圧系二次電池の正極活物質の芯体として、有効に使用することができる。また、アルミニウムは軽量で非水電解液中で安定であり、3.6V以下の二次電池に使用しても軽量化と長寿命化の効果を得ることができ

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における電池の構造を示す断面図。

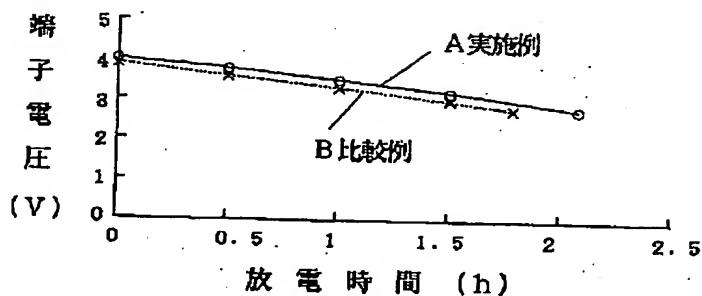
【図2】電池の放電特性を示す図。

【図3】充放電サイクル数と放電容量の関係を示す図。

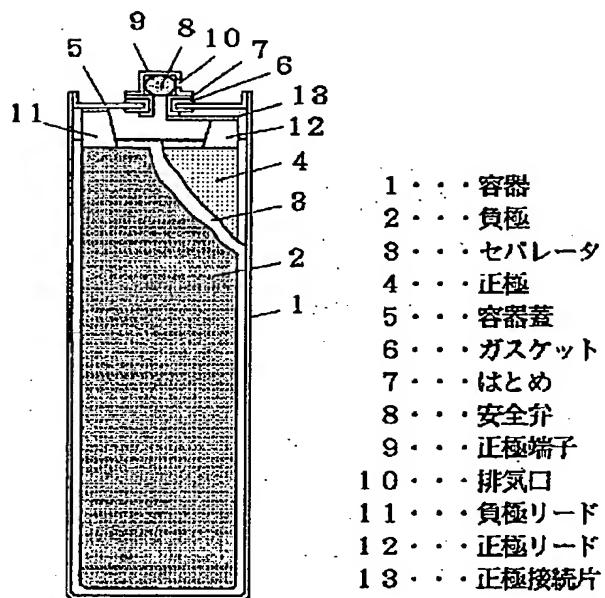
【符号の説明】

- | | |
|----|-------|
| 1 | 容器 |
| 2 | 負極 |
| 3 | セバレータ |
| 4 | 正極 |
| 5 | 容器蓋 |
| 6 | ガスケット |
| 7 | はとめ |
| 8 | 安全弁 |
| 9 | 正極端子 |
| 10 | 排気口 |
| 11 | 負極リード |
| 12 | 正極リード |
| 13 | 正極接続片 |
| A | 実施例電池 |
| B | 比較例電池 |

【図2】



【図1】



【図3】

